

EFFECTO DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO SOBRE LAS TRANSICIONES DE FASE Y EL COMPORTAMIENTO TERMOMECAÁNICO DE NANOCOMPOSITES CON MATRIZ BASADA EN REDES DE COPOLÍMERO DE POLICAPROLACTONA

IVASHCHENKO, Sergiy ⁽¹⁾; MONLEÓN PRADAS, Manuel ^(1,2)

seriv@upv.es

⁽¹⁾ Universitat Politècnica de València, Centro de Biomateriales e Ingeniería Tisular

⁽²⁾ Universitat Politècnica de València, ETSII, Departamento de Termodinámica Aplicada

RESUMEN

Debido a su destacada morfología y propiedades físicas, los nanotubos de carbono (en adelante CNTs) se han convertido en uno de los agentes más potentes empleados en los campos de materiales avanzados, nanotecnología y biomateriales [1]. En los nanocomposites, la inclusión de CNTs suele reforzar las propiedades eléctricas, mecánicas, reológicas y térmicas de la matriz polimérica, en función de su concentración e interacción con ella [2]. En este trabajo se estudia nuevos nanocomposites, con bajo y medio contenido de CNTs (0,1-1wt.%), en los cuales la matriz es una red de copolímero de un macrómero [3] derivado de ϵ -caprolactona (mCL) y de un monómero hidrófilo, acrilato de hidroxietilo (HEA). El copolímero puro, P(mCL-co-HEA), es un material bifásico semicristalino, con una temperatura de transición vítrea de la fase amorfa alrededor de -60°C , y una temperatura de fusión de la fase cristalina alrededor de 40°C . Los termogramas de la calorimetría diferencial de barrido revelan bien el proceso de cristalización al descender la temperatura desde temperaturas elevadas; al incrementar la temperatura desde valores bajos se observa en primer lugar el proceso de la transición vítrea, que es seguido por una segunda cristalización y, finalmente, por la definitiva fusión de la fase cristalina. Ello hace que este material posea una multiplicidad de transiciones térmicas, que se reflejan en su comportamiento termomecánico. Los termogramas dinámico-mecánicos muestran, tras la caída parcial del módulo correspondiente a la relajación asociada a la transición vítrea de la fase amorfa, un incremento subsiguiente del módulo, que corresponde al proceso de cristalización secundario al calentar, y la caída final de módulo correspondiente a la fusión de la fase cristalina. Este comportamiento complejo es alterado significativamente por la presencia de menor (0,1-0,25wt.%) o mayor (0,5-1wt.%) cantidad de CNTs, en función de la efectividad de su dispersión en la matriz orgánica. Se plantea finalmente un modelo que extrae las funciones calóricas y mecánicas que caracterizan las fases del sistema a partir de los resultados experimentales de la calorimetría y los barridos dinámico-mecánicos, permitiendo una explicación del curso complejo de las transiciones térmicas de este sistema.

Palabras clave: nanotubos de carbono, matriz polimérica, transiciones térmicas.

1. Introducción

Los nanotubos de carbono individuales, así como sus agregados, pueden formar redes interconectadas (percoladas) a concentración relativamente baja cuando esta está por encima de su umbral de percolación. Dicho umbral varía desde 0,1wt% hasta más de 1wt%, en función de las propiedades intrínsecas de CNTs (morfología, funcionalización) y de su grado de dispersión por la matriz polimérica (su uniformidad, interacción con matriz, etc.) [4, 5]. Una red percolada transmite estrés mecánico, temperatura y/o corriente eléctrica en los nanocomposites poliméricos y determina sus destacadas propiedades mecánicas, eléctricas, reológicas y térmicas, entre otras. Por ejemplo, se ha reportado que CNTs actúan como sitios de nucleación para la cristalización de la matriz polimérica, facilitando y acelerando significativamente este proceso, con una dependencia no lineal del contenido de nanotubos en el composite (mostrando saturación a contenido alto), así como incrementando la T_g y el módulo de almacenamiento (E'), debido a la reorganización estructural que ellos producen en la matriz [6]. También se ha reportado que dicha reestructuración local del polímero por la presencia de nanotubos (por ejemplo, mediante la inmovilización de las cadenas poliméricas en las regiones amorfas) determina el cambio de propiedades mecánicas macroscópicas como la cristalinidad, comportamiento en la fusión, etc. Es probable que la cristalinidad aumentada actúe como un factor de refuerzo adicional, incrementando así el módulo sobre el del polímero puro [7].

La poli(ϵ -caprolactona) (PCL), un poliéster alifático semicristalino, fue elegida como matriz polimérica por ser un material biocompatible y biodegradable, ampliamente utilizado en la ingeniería tisular, con buena procesabilidad y ausencia de productos tóxicos de su degradación [3]. Sin embargo, considerando su fuerte carácter hidrofóbico y su alta cristalinidad, que suponen ciertas limitaciones para sus posibles aplicaciones como biomaterial [8], fueron hechas dos modificaciones estructurales-funcionales de la PCL. Primero, le fueron añadidos grupos metacrílicos terminales para obtener un macrómero entrecruzable (mCL) y, en segundo lugar, unidades hidrófilas de acrilato de hidroxietilo (HEA) fueron incorporadas en las cadenas de PCL, resultando una fase orgánica en forma de redes copoliméricas de hidrofiliidad controlada, como se describe en [3]. Como fase inorgánica de estos nanocomposites fueron empleados nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs), no funcionalizados (de Sigma-Aldrich), de 6-9 nm en diámetro y 5 μ m de longitud.

Estos nanocomposites de P(mCL-co-HEA)/MWCNTs fueron producidos y caracterizados considerando su posible aplicación en la ingeniería de tejidos duros (como la regeneración ósea). El contenido máximo de CNTs en los nanocomposites se mantuvo por debajo del 1wt%, resultando en la fabricación una serie de materiales con 0, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75 y 1wt% de MWCNTs.

2. Sección experimental

2.1. Objetivos

Los objetivos generales de la investigación consistieron en estudiar el efecto de bajo (0.1-0.25wt%) y medio (0.5-1wt%) rango de concentración de nanotubos sobre las propiedades físico-químicas y mecánicas de la matriz de P(mCL-co-HEA), y determinar cómo varía su comportamiento en función de cada contenido de los nanotubos. El presente trabajo se centra en la influencia de MWCNTs sobre la cristalización de la matriz polimérica, propiedades mecánicas y las transiciones térmicas en el sistema P(mCL-co-HEA).

2.2. Metodología

El copolímero puro, P(mCL-co-HEA), fue sintetizado mediante fotocopolimerización (UV, 24h) de mCL previamente disuelto en THF y mezclado con unidades de HEA, usando 1wt% de benzoína como fotoiniciador [3]. Los nanocomposites P(mCL-co-HEA)/MWCNTs fueron obtenidos mediante la adición de MWCNTs pre-dispersos ultrasónicamente en THF a la mezcla de los reactivos de fase polimérica, y su agitación conjunta durante 30 min, procediendo luego con la polimerización antes descrita. Todos materiales fueron fabricados como películas de ≤ 1 mm de espesor y, siendo las redes

entrecruzadas, fueron lavados en etanol a ebullición durante 24 horas para eliminar cualquier residuo de polimerización, siendo luego secados durante 24h a 40°C a vacío hasta alcanzar peso constante.

Se hizo DSC de todas las muestras, de 7-8 mg de peso, en un aparato DSC823E de Mettler Toledo, en atmósfera de nitrógeno. Para borrar cualquier historial térmico previo (sobre todo, para garantizar la fusión completa de todos los cristales pre-existentes en la fase orgánica y así poner todos materiales en las mismas condiciones de partida), las muestras fueron calentadas hasta 70°C, mantenidas a esa temperatura durante 30 min y luego enfriadas rápidamente a -100°C, con una velocidad de enfriamiento de -40°C/min para minimizar la formación masiva de nuevos cristales. Por último, la medida consistió en un barrido de 1º calentamiento (hasta 100°C) => enfriamiento (hasta -100°C) => 2º calentamiento (hasta 100°C), con la velocidad de cambio de temperatura de 10°C/min. Para el análisis fueron tomados los datos del enfriamiento y del 2º calentamiento.

El análisis térmico dinámico mecánico (DMTA) se realizó en un aparato Seiko DMS210 a una frecuencia de 1 Hz en el modo de tracción. Después de aplicar el mismo pre-tratamiento térmico anteriormente descrito para borrar el historial térmico previo en todas las muestras, el módulo de almacenamiento (E') y la tangente del ángulo de pérdida ($\tan \delta$) fueron medidos durante una rampa de calentamiento desde -100°C hasta 100°C, a 2°C/min.

2.3. Resultados y su discusión

Todos materiales fabricados eran películas no transparentes, de 1 mm de espesor; el copolímero puro tenía color blanco, mientras que los nanocomposites eran de color negro, con notable aumento de color proporcional al contenido de CNTs. Con ayuda del microscopio óptico se vio que los nanotubos formaban agregados de decenas de micrómetros de tamaño, estando estos agregados distribuidos uniformemente en toda la profundidad de la matriz orgánica (Fig. 1).

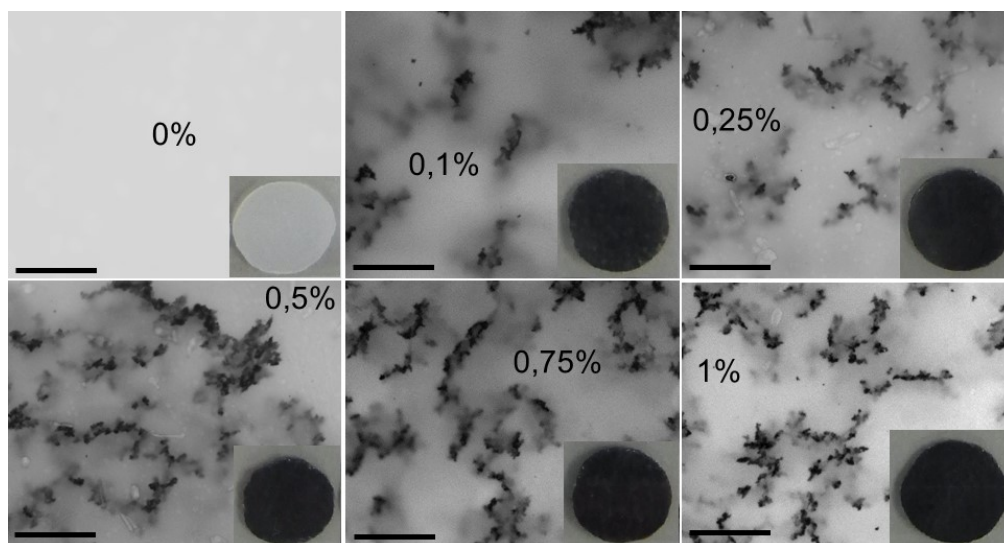


Figura 1. Imágenes del microscopio óptico que muestran la escala y densidad de la distribución de los aglomerados de CNTs en los nanocomposites (barra = 100 μm). Insertos: aspecto general de las muestras cortadas en forma de los discos (diámetro \approx 8mm).

Los termogramas de DSC de enfriamiento y 2º calentamiento aparecen en la Fig. 2, y sus parámetros más importantes están recogidos en las Tablas 1 y 2. La cristalización en enfriamiento empieza en todos materiales aproximadamente a 62°C y acaba a \approx -50°C. La temperatura de máxima cristalización, T_c , sube proporcionalmente al contenido de nanotubos, desde -8°C en el copolímero puro hasta 7.5°C en la muestra con 1wt% CNTs; una evolución destacable, con un incremento hasta el 367% (comparando con el copolímero puro), muestra la entalpía de cristalización, ΔH_c (Fig. 2, Tabla 1). Esto significa que a mayor contenido de nanotubos, el proceso de cristalización en enfriamiento es más rápido y eficaz, llegando a su máximo a temperaturas más altas. La transición vítrea en enfriamiento es única y su rango no muestra tendencia significativa alguna entre las muestras: empieza (onset) entre

-53 y -57°C, tiene la T_g entre -62 y -65°C y acaba (endpoint) entre -73 y -75°C (Tabla 1). Sin embargo, se observa una pronunciada reducción de Δc_p con el contenido de nanotubos: de $0.493 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ en el puro copolímero a $0.335 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ en la muestra de 0.5wt% de CNTs (lo que supone una caída de más de 30%), mostrando luego una ligera subida (hasta $0.405 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ en la muestra de 1wt% de CNTs).

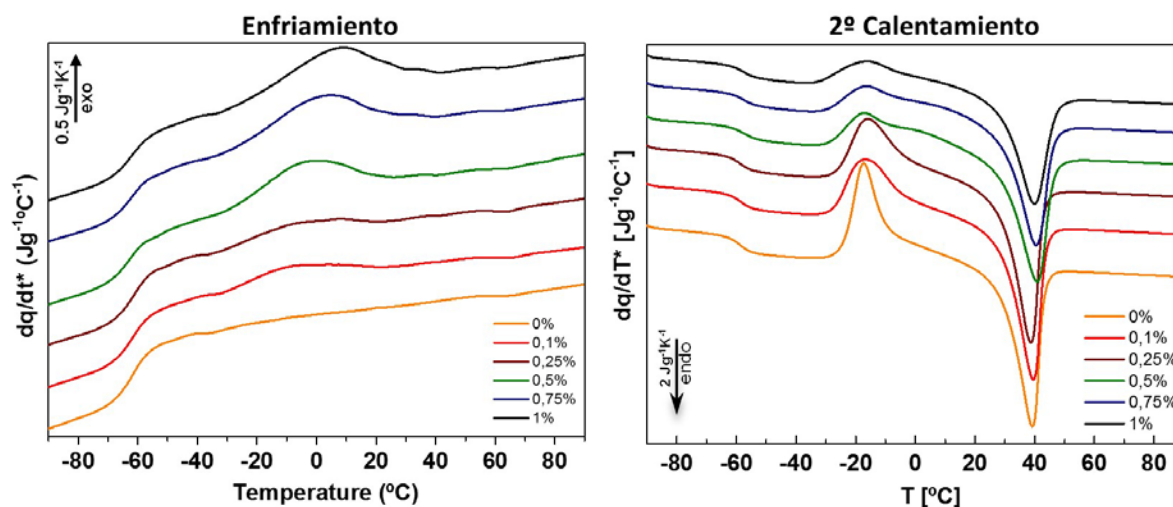


Figura 2. Termogramas de DSC de enfriamiento (izquierda) y de 2º calentamiento (derecha) a $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Tabla 1: Datos extraídos de termogramas de DSC de enfriamiento.

%CNTs	T_g	Δc_p	Δc_p normalizada	T_c	ΔH_c	ΔH_c normalizada
%	$^\circ\text{C}$	$\text{J g}^{-1}\text{K}^{-1}$	%	$^\circ\text{C}$	J g^{-1}	%
0	-62.33	0.493	100.00%	-8.00	4.743	100.00%
0.1	-62.17	0.469	95.14%	-7.83	8.779	185.08%
0.25	-63.17	0.422	85.66%	-5.50	9.669	203.84%
0.5	-65.33	0.335	67.97%	-3.50	16.829	354.80%
0.75	-64.17	0.339	68.72%	2.50	17.330	365.37%
1	-62.83	0.405	82.27%	7.50	17.412	367.08%

Tabla 2: Datos extraídos de termogramas de DSC de calentamiento.

%CNTs	T_g	ΔT_g	ΔT_g normalizada	Δc_p	Δc_p normalizada	ΔH_c	ΔH_c normalizada	ΔH_f	ΔH_f normalizada
%	$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{C}$	%	$\text{J g}^{-1}\text{K}^{-1}$	%	J g^{-1}	%	J g^{-1}	%
0	-58.83	17.66	100.00%	0.491	100.00%	29.078	100.00%	-33.818	100.00%
0.1	-58.83	14.16	80.18%	0.414	84.22%	25.482	87.63%	-34.257	101.30%
0.25	-58.83	17.17	97.23%	0.445	90.60%	23.737	81.63%	-33.370	98.67%
0.5	-57.83	15.50	87.77%	0.365	74.29%	15.723	54.07%	-32.496	96.09%
0.75	-57.67	15.00	84.94%	0.353	71.76%	14.197	48.83%	-31.473	93.07%
1	-58.00	14.16	80.18%	0.349	71.11%	11.797	40.57%	-29.183	86.30%

En calentamiento, el proceso único de transición vítrea se observa en todas las muestras entre -68°C y -50°C, que corresponde a la transición vítrea de las unidades de caprolactona [3], con valores de T_g fluctuando entre -59 y -57°C (Tabla 2), y con una clara reducción de ΔT_g y Δc_p en los nanocomposites (de hasta un 20% y 30%, respectivamente, comparando con el copolímero puro). Se observa un pico

exotérmico de cristalización en el calentamiento para todas las muestras en el intervalo de temperaturas entre -35°C y $+15^{\circ}\text{C}$, disminuyendo considerablemente la ΔH_c (con ensanchamiento significativo del pico) con el aumento del contenido de CNTs en los materiales (Fig. 2, Tabla 2). Por último, en todas las muestras se observa un pico endotérmico de la fusión de los cristales en la región entre 20 y 55°C , también mostrando la disminución de la entalpía de fusión, ΔH_f , y un ligero ensanchamiento con el aumento del contenido de CNTs en los materiales (Fig. 2, Tabla 2). No se detecta por DSC ninguna transición vítrea de cadenas de HEA ($T_g \approx 15^{\circ}\text{C}$), bien porque no hay dominios de éstas con tamaño suficiente para constituir una fase, bien por su superposición parcial con la cristalización en calentamiento de las unidades de caprolactona.

Resumiendo, la caída de ΔC_p en los nanocomposites con respecto al copolímero puro (hasta aprox. 30%, tanto en enfriamiento como en calentamiento) significa que los nanotubos constriñen las cadenas poliméricas de la matriz de P(mCL-co-HEA), reduciendo su capacidad de reorganización durante la transición vítrea, y así evitando que cierta parte de la matriz sufra la transición vítrea y pase a estado amorfo (por lo que permanece en estado vítreo). A mayor contenido de CNTs mayor restricción de la movilidad de las cadenas de la matriz polimérica. Los CNTs sirven de sitios de nucleación para la cristalización en enfriamiento de la matriz orgánica, lo que está de acuerdo con los datos publicados sobre MWCNTs como fuertes agentes de nucleación que inducen la nucleación heterogénea, alteran el proceso de crecimiento de cristales y reducen la movilidad de las cadenas poliméricas, siendo los nanotubos sitios heterogéneos más eficientes que las propias heterogeneidades de la matriz polimérica [9-12]. La entalpía total de la cristalización en todas muestras prácticamente corresponde a (y nunca es menor que) la entalpía de fusión, lo que confirma que toda la fase cristalina formada durante enfriamiento y en calentamiento sufre una fusión completa final. Sin embargo, los nanocomposites muestran un incremento progresivo de la parte de entalpía de cristalización durante el enfriamiento y una disminución de la parte cristalizada durante el calentamiento, según aumenta el contenido de nanotubos: a partir de 0.5wt% de CNTs la fracción cristalizada en enfriamiento empieza a predominar sobre la cristalizada en calentamiento. No obstante, a contenidos altos de CNTs ($\geq 0.5\text{wt}\%$), cuando éstos empiezan a formar agregados, su presencia supone un cierto impedimento a la cristalización: ésta es mayor durante el enfriamiento, pero la cantidad total de fase cristalina es menor. Es decir: los nanotubos catalizan (aceleran) la cristalización durante el enfriamiento, aunque su presencia, a partir de una cierta cantidad, sea detrimental para la formación de cristales. Pero cuando los CNTs están en muy poca cantidad, perfectamente distribuidos en la matriz polimérica, la cristalinidad del material incluso es mayor que la del copolímero (nanocomposite del 0.1wt%).

La Fig. 3 muestra los termogramas del módulo de almacenamiento (E' , izquierda) y la tangente de pérdida ($\tan \delta$, derecha) de los materiales; los valores del módulo en diferentes estados térmicos están representados en la Tabla 3. En el estado vítreo ($T < T_g$) se observa los valores típicos de alto módulo vítreo (a -95°C : ≈ 3.24 GPa para el copolímero puro y 3,32-4,29 GPa para nanohíbridos). Luego, desde la T_g y hasta el comienzo de la cristalización en calentamiento, se produce el descenso del módulo debido a la relajación principal asociada con la transición vítrea de la fase amorfa de la matriz polimérica, mostrando valores del módulo directamente correlacionados con el contenido de CNTs (a -35°C : ≈ 18 MPa para el copolímero puro y 38-179 MPa para nanocomposites). Le sigue ($T > -30^{\circ}\text{C}$) el proceso de cristalización en calentamiento, que aumenta los valores del módulo inversamente al contenido de CNTs (a -5°C : ≈ 418 MPa para el copolímero puro y 295-492 MPa para nanocomposites) hasta el segundo descenso causado por el proceso de fusión de la fase cristalina ($T > 15^{\circ}\text{C}$). Finalmente, en estado de goma ($T > 60^{\circ}\text{C}$) el módulo fluctúa ligeramente (a 100°C : ≈ 764 kPa para el copolímero puro y 888-1192 kPa para los nanohíbridos), mostrando un *plateau* y así confirmando que la matriz orgánica es una red polimérica, ya que no fluye en estado líquido a estas temperaturas. Los dos picos de $\tan \delta$ en todas las muestras corresponden a los procesos de relajación asociados a la transición vítrea de los dominios de caprolactona ($-60^{\circ}\text{C} \dots -20^{\circ}\text{C}$) y HEA ($10^{\circ}\text{C} \dots 30^{\circ}\text{C}$), correspondientemente, y muestran una clara tendencia de su reducción con el aumento de contenido de CNTs, más pronunciada para el primer pico (más de 50% de reducción en nanocomposites, comparando con el copolímero puro) que para el segundo (hasta 14% de reducción). De esta forma, los datos de DMTA confirman un sustantivo refuerzo mecánico de la matriz de P(mCL-co-HEA) por parte de los MWCNTs empleados.

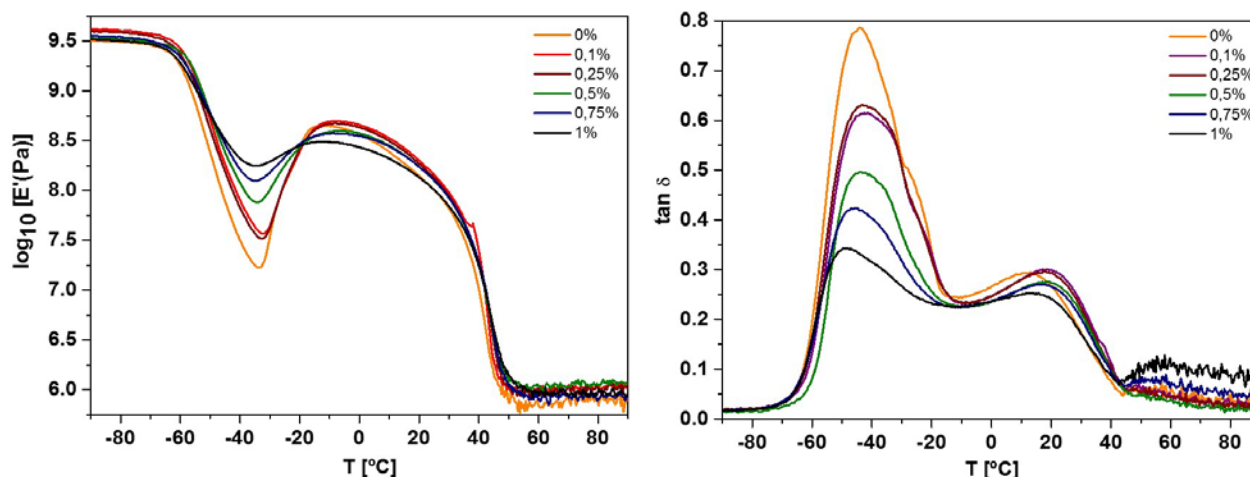


Figura 3. Termogramas de DMTA: módulo de almacenamiento (izquierda) y tangente del ángulo de pérdidas (derecha), en función de temperatura.

Tabla 3: Valores de módulo de almacenamiento extraídos de las termogramas de DMTA (absolutos y normalizados a los de copolímero puro).

CNTs, %	E' vítreo (a -95°C)		E' relajación (a -35°C)		E' cristalización en cal. (a -5°C)		E' de goma (a 100°C)	
	MPa	%	MPa	%	MPa	%	MPa	%
0	3244	100	17.7	100	417.68	100	0.76	100
0.1	4286.2	132.13	45.26	255.7	492.33	117.87	1.15	150.89
0.25	4068.6	125.42	37.57	212.2	466.78	111.75	1.19	156.03
0.5	3442	106.1	77.28	436.6	394.69	94.49	0.98	128.08
0.75	3636.8	112.11	126.08	712.2	372.23	89.12	0.89	116.24
1	3321.4	102.38	178.52	1008	294.84	70.59	0.93	121.25

2.4. Modelo caloromecánico

El sistema P(mCL-co-HEA)/CNT es, desde el punto de vista físico, y en el intervalo de temperaturas analizado, un sistema multifásico, que experimenta durante los barridos de medida (tanto calorimétricos como dinámico-mecánicos) una transición vítrea, cristalizaciones y fusiones (transiciones termodinámicas de primer orden). El copolímero matriz P(mCL-co-HEA) puede estar, según la temperatura, en fases coexistentes amorfa (fase A) y cristalina (fase B); la primera, a su vez, puede estar en estado vítreo ($A(g)$, por *glassy*) o gomoso ($A(r)$, por *rubbery*). Cuando el material es enfriado desde temperatura ambiente hasta una temperatura T_1 una parte ω_1 de su masa cristaliza, y el resto amorfo sufre su transición vítrea. En orden de temperaturas crecientes, los acontecimientos que tienen lugar durante el calentamiento subsiguiente son:

- (i) *intervalo de temperaturas I*, $[T_1, T_g - \Delta T_g/2]$: el sistema bifásico $[A(g)/B(\omega_1)]$ aumenta su temperatura manteniendo su estructura de fases;
- (ii) *intervalo I/II*, $[T_g - \Delta T_g/2, T_g + \Delta T_g/2]$: la fase amorfa A experimenta la transición desde vidrio $A(g)$ a goma, $A(r)$, manteniéndose la fase cristalina inalterada;
- (iii) *intervalo II*, $[T_g + \Delta T_g/2, T_2]$: el sistema bifásico $[A(r)/B(\omega_1)]$ aumenta su temperatura manteniendo su estructura de fases;
- (iv) *intervalo II/III*, $[T_2, T_3]$: una parte de la fase amorfa cristaliza durante el calentamiento, pasando la fracción másica de fase B desde ω_1 a $\omega_2 > \omega_1$;

(v) *intervalo III*, $[T_3, T_4]$: el sistema bifásico $[A(r)/B(\omega_2)]$ aumenta su temperatura manteniendo su estructura de fases;

(vi) *intervalo III/IV*, $[T_4, T_5]$: la fase cristalina B funde, pasando su fracción másica de ω_2 a 0;

(vii) *intervalo IV*, $T_5 \leq T$: el sistema es todo él una única fase homogénea en estado de goma, $[A(r)/B(0)] = A(r)$.

En los intervalos de temperaturas *I*, *II*, *III*, *IV* la estructura de fases permanece constante. Los resultados experimentales de la calorimetría diferencial de barrido permiten conocer los termogramas del flujo de calor normalizado que interpretaremos, como es habitual, como termogramas de la capacidad calorífica específica de los materiales, $T \rightarrow c_p(T)$, y para un sistema bifásico $[A/B(\omega)]$ supondremos $c_p = (1 - \omega) c_{pA} + \omega c_{pB}$, de modo que, en los correspondientes intervalos de temperaturas,

$$c_{pI} = (1 - \omega_1) c_{pg} + \omega_1 c_{pc}, \quad (1)$$

$$c_{pII} = (1 - \omega_1) c_{pr} + \omega_1 c_{pc}, \quad (2)$$

$$c_{pIII} = (1 - \omega_2) c_{pr} + \omega_2 c_{pc}, \quad (3)$$

$$c_{pIV} = c_{pr} \quad (4)$$

con c_{pg} la c_p de $A(g)$, c_{pc} la de B , y c_{pr} la de $A(r)$. Los termogramas experimentales son los miembros izquierdos de (1-4).

Para las propiedades dinámico-mecánicas E' (parte real del módulo complejo E^*) y E'' (parte compleja de E^*) de un sistema bifásico $[A/B]$ suponemos que las propiedades del sistema y las de las fases están relacionadas según el *modelo “de bloques” de Takayanagi*. Si la fracción volúmica de B en el sistema es ϕ , este modelo supone que, bajo una tensión σ aplicada al sistema, una parte de la fase A de fracción volúmica $(1 - \lambda)(1 - \phi)$ sufre la misma deformación unitaria que la fase B (“bloques en paralelo”) soportando B la tensión σ_B y esta fracción de A la tensión $\sigma_A = \sigma - \sigma_B$, mientras que el resto de A (de fracción volúmica en el sistema $(1 - \phi) \lambda$) soporta la tensión σ (“bloque en serie”). Bajo estas suposiciones se cumple una ecuación de la forma $E' = \Psi(E'_A, E''_A, E'_B, E''_B, \omega, \lambda)$, de modo que, para temperaturas en los intervalos *I*, *II*, *III*, *IV*,

$$E'_I = \Psi(E'_g, E''_g, E'_c, E''_c, \omega_1, \lambda), \quad (5)$$

$$E'_{II} = \Psi(E'_r, E''_r, E'_c, E''_c, \omega_1, \lambda), \quad (6)$$

$$E'_{III} = \Psi(E'_r, E''_r, E'_c, E''_c, \omega_2, \lambda), \quad (7)$$

$$E'_{IV} = \Psi(E'_r, E''_r, E'_c, E''_c, 0, \lambda) = E'_r, \quad (8)$$

en donde E'_g es el módulo de almacenamiento de $A(g)$, E''_g su módulo de pérdidas, E'_c , E''_c los correspondientes de B , y E'_r es el módulo de almacenamiento de $A(r)$. Los termogramas experimentales son los miembros izquierdos de (5-8), más las correspondientes para E''_I, \dots, E''_{IV} . Las ecuaciones (1-4,5-8) están acopladas a través de ω_1 , ω_2 , y constituyen un *modelo caloromecánico* consistente para los resultados calorimétricos y dinámico-mecánicos, que permite, por ajuste de los resultados de estos experimentos, obtener a partir de las funciones medidas (los miembros izquierdos de estas ecuaciones) las funciones no medibles c_{pg} , c_{pc} , E'_g , E'_c , y las fracciones cristalinas ω_1 , ω_2 . Estas funciones, junto con c_{pr} y E'_r , constituyen la caracterización termomecánica de las fases que el sistema puede exhibir en el intervalo de temperaturas estudiado. Cuando en el sistema hay nanotubos de carbono éstos forman una fase adicional, que, a diferencia del copolímero matriz, no experimenta ninguna transición termodinámica. Cuando el sistema tiene CNTs en proporción másica x , habrá que considerar en las ecuaciones del modelo

$$E^*_g = E^*_g(x), E^*_r = E^*_r(x).$$

3. Conclusiones y consideraciones finales

La presencia de los nanotubos de carbono altera sustantivamente las transiciones térmicas en la matriz de P(mCL-co-HEA), lo que se refleja también en su comportamiento termomecánico. Los datos de DSC revelan que los MWCNTs inducen una reorganización estructural en la matriz polimérica, reduciendo su movilidad molecular y capacidad de experimentar la transición vítrea. Se potencia la cristalización en enfriamiento, y se reduce la cristalización en calentamiento, confirmando el papel de los MWCNTs como sitios de nucleación en la cristalización de la matriz polimérica. Los datos de DMTA además revelan que, respecto al copolímero puro, los nanocomposites P(mCL-co-HEA)/MWCNTs tienen valores mayores del módulo de almacenamiento en estado vítreo y en estado de goma, menor caída del módulo en la relajación principal, y valores menores del tangente de pérdidas asociadas a las relajaciones de los dominios de caprolactona y HEA, mostrando un refuerzo mecánico sustantivo de la matriz polimérica por los nanotubos. Cabe destacar que el efecto de la presencia de los CNTs no ha sido lineal, sino más pronunciado para bajo (0.1-0.25wt%) que medio (0.5-1wt%) contenido. Esto se explica por el fenómeno de la formación de agregados de nanotubos a mayores cantidades de éstos, que disminuye su superficie específica, activa como sitios de anclaje molecular para las cadenas de la matriz polimérica. Con hipótesis sencillas para la dependencia de las funciones calóricas y mecánicas de un sistema multifásico puede relacionarse los termogramas de experimentos calorimétricos y dinámico-mecánicos, obteniendo un sistema de ecuaciones acoplado que, por ajuste de los datos experimentales, puede permitir deducir las funciones (no medibles) que caracterizan al sistema: las capacidades caloríficas de las fases vítrea, gomosa y cristalina, los módulos de almacenamiento y de pérdidas de estas mismas fases, y la fracción másica de la fase cristalina a las diferentes temperaturas.

4. Referencias

- [1] B.S. Harrison, A. Atala, *Biomaterials*, 28 (2007) 344-353.
- [2] R. Andrews, M.C. Weisenberger, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8 (2004) 31-37.
- [3] J.L. Escobar Ivirico, M. Salmerón Sánchez, R. Sabater i Serra, J.M. Meseguer Dueñas, J.L. Gómez Ribelles, M. Monleón Pradas, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 207 (2006) 2195-2205.
- [4] J. Li, P.C. Ma, W.S. Chow, C.K. To, B.Z. Tang, J.K. Kim, *Advanced Functional Materials*, 17 (2007) 3207-3215.
- [5] I. Alig, P. Pötschke, D. Lellinger, T. Skipa, S. Pegel, G.R. Kasaliwal, T. Villmow, *Polymer*, 53 (2012) 4-28.
- [6] J. Biagiotti, L. Valentini, J.M. Kenny, M.A.L. Manchado, M. Arroyo, *Síntesis y caracterización de composites de TPOS reforzados con nanotubos de carbono*, 2004.
- [7] M. Cadek, J.N. Coleman, V. Barron, K. Hedicke, W.J. Blau, *Applied Physics Letters*, 81 (2002) 5123.
- [8] Y. Boxberg, M. Schnabelrauch, S. Vogt, M.S. Sánchez, G.G. Ferrer, M.M. Pradas, J.S. Antón, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44 (2006) 656-664.
- [9] T.-M. Wu, E.-C. Chen, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44 (2006) 598-606.
- [10] Y. Dias, R. Yerushalmi-Rozen, *Polymer*, 54 (2013) 6399-6405.
- [11] A. Wurm, D. Lellinger, A.A. Minakov, T. Skipa, P. Pötschke, R. Nicula, I. Alig, C. Schick, *Polymer*, 55 (2014) 2220-2232.
- [12] E. Zhuravlev, A. Wurm, P. Pötschke, R. Androsch, J.W.P. Schmelzer, C. Schick, *European Polymer Journal*, 52 (2014) 1-11.